

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑪ Offenlegungsschrift  
DE 31 15614 A 1

⑤ Int. Cl. 3:  
C 10 L 1/10

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 31 15 614.2  
16. 4. 81  
18. 2. 82

㉓ Unionspriorität: ㉔ ㉕ ㉖  
16.04.80 FR 8008546

㉗ Anmelder:  
Elf France, 75007 Paris, FR

㉘ Vertreter:  
Abitz, W., Dipl. Ing.Dr. Ing.; Morf, D., Dr.; Gritschneder,  
M., Dipl. Phys., Pat. Anw., 8000 München

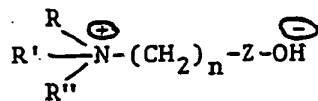
㉚ Erfinder:  
Grangette, Henri, 69005 Lyon, FR; Bouvier, Jean, 38780  
Saint Maurice L'Exil, FR

tot

⑤ Verfahren zur Verbesserung der Verbrennung von Gasölen

Es wird ein Verfahren zur Verbesserung der Verbrennung von Gasölen zur Verfügung gestellt. Dieses Verfahren besteht darin, daß man Gasöl mit 100 bis 5000 ppm Wasser versetzt und mit Hilfe von einem oder mehreren oberflächenaktiven Mitteln die Bildung einer Mizellaren, klaren und lange stabilen Lösung bewirkt. Als oberflächenaktive Mittel werden dabei Verbindungen der allgemeinen Formel I verwendet

(Formel)



in der Z CO oder SO<sub>2</sub> bedeutet, n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 6 ist, R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet, R' Alkyl, Alkenyl, Wasserstoff oder Azyl bedeutet und R'' Methyl bedeutet oder ganz entfällt. (31 15 614 - 18.02.1982)

DE 31 15614 A 1

DE 31 15614 A 1

Doc. 1-1 on ss 6 from WPIL using MAX

©Derwent Information

**Improving the combustion of gas oil - by forming a water-in-oil emulsion using e.g. a glycine, sarcosinate or sulpho:succinate as emulsifier**

**Patent Number : GB2073772**

*International patents classification : C10L-001/10 C10L-010/00 F23K-005/00*

**\* Abstract :**

GB2073772 A A combustible compsn. is mfd. by adding to a gas oil 5000 ppm water and at least one surfactant of formula  $09^{\circ}R^{\circ}N^{+}-(CH_2)_n-Z-OH(-)$  (I) (where Z is CO or SO<sub>2</sub>; n is 1-6; R is H or alkyl; R' is H, alkyl, alkenyl or acyl; and R" is methyl or is absent). A co-surfactant may also be added. A gas oil compsn. is also claimed comprising hydrocarbons boiling between 200 and 425 deg.C and contg. 100-5000 ppm emulsified water and 10-5000 ppm of surfactant (I). The method gives fuels with combustion properties comparable to those of gas oils contg. organometallic additives, but without the problems of toxic emissions, etc. The emulsion contains less water and less emulsifier than prior art fuel emulsions and is clear and very stable, e.g. for several months.

**\* Publication data :**

Patent Family : GB2073772 A 19811021 DW1981-43 10p \*

BE-888424 A 19811014 DW1981-44

FR2480775 A 19811023 DW1981-48

NL8101882 A 19811116 DW1981-49

DK8101728 A 19811123 DW1981-51

DE3115614 A 19820218 DW1982-08

BR8102362 A 19811222 DW1982-10

JP57036188 A 19820226 DW1982-14

US4396400 A 19830802 DW1983-33

IT1137356 B 19860910 DW1988-09

Priority n° : 1980FR-0008546 19800416

Covered countries : 10

Publications count : 10

**\* Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (ERAP) ELF FRANCE

Inventor(s) : BOUVIER J; GRANGETTE H

**\* Accession codes :**

Accession N° : 1981-78285D [43]

**\* Derwent codes :**

Manual code : CPI: E10-A09B2 E10-B02D

E10-B02E E10-C04F H06-B04

Derwent Classes : E19 H06 Q73

**\* Update codes :**

Basic update code : 1981-43

Equiv. update code : 1981-44; 1981-48;  
1981-49; 1981-51; 1982-08; 1982-10; 1982-  
14; 1983-33; 1988-09

**DR.-ING. WALTER ABITZ**  
**DR. DIETER F. MORF**  
**DIPL.-PHYS. M. GRITSCHNEDER**

European Patent Attorneys  
Patentanwälte

München, 16. April 1981 3115614

Postanschrift / Postal Address  
Postfach 860108, 8000 München 80

Plenznerstraße 28  
Telefon 98 3222  
Telegramme: Chemindus München  
Telex: (O) 823992

3937B.253

ELF FRANCE

137 rue de l'Université

75007 Paris

Frankreich

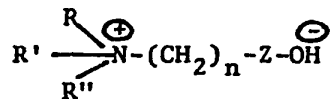
---

Verfahren zur Verbesserung der Verbrennung von  
Gasölen

---

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Verbesserung der Verbrennung von Gasölen durch Zusatz von 100 bis 5000 ppm Wasser zusammen mit einer entsprechenden Menge eines oberflächenaktiven Mittels, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oberflächenaktives Mittel der allgemeinen Formel verwendet:



in der Z CO oder SO<sub>2</sub> bedeutet,

n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 6 ist,

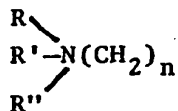
R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

R' Alkyl, Alkenyl, Wasserstoff oder Acyl bedeutet und

R'' Methyl bedeutet oder ganz entfällt.

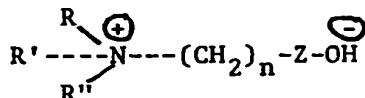
- 2
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R Alkyl mit 1 bis 30 und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.
  3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R' Alkyl oder Alkenyl mit 1 bis 30 und vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.
  4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R' aliphatisches Acyl mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.
  5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß R und R" jeweils Methyl bedeuten und R' eine aliphatische Kette mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet, nämlich N-Alkyl- (oder N-Alkenyl)-dimethylglycin.
  6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß R Methyl bedeutet, R" ganz entfällt und die Gruppe -ZOH ein Alkalimetallcarboxylat -COOM mit M als Alkalimetall bedeutet, nämlich ein N-Acylsarcosinat von M.
  7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zusammen mit dem oberflächenaktiven Mittel ein Amin, Amid oder einen Alkohol, vorzugsweise einen Alkohol mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, als zusätzliches oberflächenaktives Mittel verwendet.
  8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das im Gasöl dispergierte Wasser in Teilchenform mit einer Größe von weniger als 0,4 µm vorliegt.
  9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das dem Gasöl zugesetzte oberflächenaktive Mittel in einer Menge von 10 bis 5000 ppm im Verhältnis zum Gasöl vorliegt, wobei 0,1 bis 1 Gewichtsteil des zusätzlichen oberflächenaktiven Mittels pro 1 Teil des oberflächenaktiven Mittels vorhanden sind.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis des dem Gasöl zugeetzten Wassers 100 bis 1000 ppm beträgt, wobei gleichzeitig 25 bis 2000 ppm oberflächenaktives Mittel zusammen mit 0,5 bis 1 Gewichtsteil, bezogen auf dieses oberflächenaktive Mittel, des zusätzlichen oberflächenaktiven Mittels vorhanden sind.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als oberflächenaktives Mittel ein Alkalimetallsulfonat verwendet, bei dem es sich bei der Gruppierung der Formel:



um eine aliphatische oder Alkylarylkohlenwasserstoffkette handelt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als oberflächenaktives Mittel ein Alkalimetallsulfosuccinat verwendet.
13. Gasölszusammensetzung mit verbesserten Verbrennungseigenschaften, die zwischen 200° und 425°C siedende Kohlenwasserstoffe, 100 bis 5000 ppm emulgiertes Wasser und 10 bis 5000 ppm eines oberflächenaktiven Mittels enthält, dadurch gekennzeichnet, daß ein oberflächenaktives Mittel der allgemeinen Formel enthalten ist:



in der

Z CO oder SO<sub>2</sub> bedeutet t, n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 6 ist,

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet

R' Alkyl, Alkenyl, Wasserstoff oder Acyl bedeutet und

R'' Methyl bedeutet oder ganz entfällt.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das darin enthaltene Wasser in Teilchenform mit einer Größe von weniger als 0,4  $\mu\text{m}$  vorliegt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Verbrennungseigenschaften von Gasölen durch Zusatz von geeigneten Mengen Wasser und von einem oder mehreren oberflächenaktiven Mitteln gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren zusätzlichen oberflächenaktiven Mitteln, wobei es sich bei den zusätzlichen oberflächenaktiven Mitteln um Verbindungen handelt, die mit Wasser Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Die erfindungsge-  
mäß behandelten Gasöle sind vollkommen klar, wobei das Wasser vollständig in Lösung gebracht ist und sich nicht abscheidet.

Die Verwendung von organometallischen Salzen von  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$  u. dgl. zur Verbesserung der Verbrennung von Gasölen ist bekannt. Derartige Zusätze, die den Gasölen in Mengen von 10 bis 1000 ppm einverleibt werden, führen aufgrund der Bildung von freien Radikalen zu einer Verringerung der Emission von Ruß, unverbrannten Feststoffen, CO und unverbrannten Kohlenwasserstoffen. Jedoch bringen derartige Zusätze verschiedene Nachteile mit sich, wie toxische Emissionen, insbesondere im Fall von  $\text{Ba}^{++}$ -Salzen, und allgemein in Verbrennungskammern eine Bildung von Metalloxiden, die eine Abriebwirkung ausüben können.

Es ist bekannt, daß Wasser auf die Verbrennung von Kohlenwasserstoff eine vorteilhafte Wirkung ausübt. Gemäß der FR-PS 1 100 551 werden flüssigen Treibstoffen geringe Wassermengen zusammen mit Netzmitteln, beispielsweise Kondensationsprodukten von Fettalkoholen, Phenolen oder Fettsäuren mit Äthylenoxid, einverleibt. In der Praxis erhielt man jedoch keine stabilen Emulsionen, vielmehr kam es auf die Dauer zu einer Wasserabscheidung, was in den Vorratsbehältern zu verschiedenen Nachteilen, wie Korrosion und bakteriellen Befall, führte. Außerdem führten in die Filter mitgerissene Wasserröpfchen zu Quellungen und Verschlickung, was zu unerwünschten Versorgungsstörungen, einem Hißlaufen der Pumpen und dergleichen führte. Die Anwesenheit von Wassertropfen

verursachte bei kalter Witterung die Bildung von Eiskristallen unter einer Vereisung und Verstopfung von Filtern im Versorgungskreislauf des Motors.

In jüngerer Zeit versuchte man die vorstehend beschriebenen Unzulänglichkeiten durch Verwendung von speziellen Gemischen von oberflächenaktiven Mitteln zu überwinden, die zu stabilen Emulsionen führen sollten, die das Wasser von sehr feinen, im Kohlenwasserstoff dispergierten Teilchen enthalten sollten. So ist beispielsweise in der US-PS 3 876 391 der Zusatz von 6 bis 16 % Wasser zu Benzin in Gegenwart von 3 bis 8 % eines gegebenenfalls polyäthoxylierten Fettsäureesters und eines oberflächenaktiven Mittels auf der Basis von Aminen, polyäthoxylierten Alkylphenolen, polyäthoxylierten Fettsäureamiden oder polyäthoxylierten Sorbitfettsäureestern beschrieben. Zusätzlich müssen 0,5 bis 10 % eines wasserlöslichen Amids oder Amins zugesetzt werden, beispielsweise Acetamid, Formamid, Monoäthanolamin, Äthylendiamin oder dergleichen. Somit handelt es sich gemäß diesem Stand der Technik um eine sehr komplizierte Lösung.

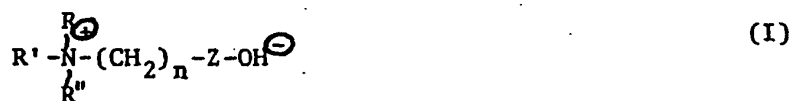
Auch in den letzten Jahren konnten die diesbezüglich bestehenden Probleme nicht vollständig beseitigt werden, wie sich aus der US-PS 4 083 698 ergibt. Diese Druckschrift sieht immer noch die Verwendung von Gemischen von Fettsäuresalzen mit polyäthoxylierten, nicht-ionogenen oberflächenaktiven Mitteln vor, um sehr feine, stabile Emulsionen von 0,1 bis 10 % Wasser und 1 bis 10 % eines niederen Alkohols in einem Treibstoff herzustellen. Die vorgeschlagene Kombination reicht aber bei relativ schweren Treibstoffen, insbesondere bei Dieselmotortreibstoffen, d. h. Gasölen, im allgemeinen nicht mehr aus. Aus der genannten Druckschrift geht hervor (Spalten 24 und 25), daß ein Zusatz von bis zu 15 % Cyklohexanol und/oder Cyklohexanon erforderlich ist.



Gegenüber dem vorgenannten Stand der Technik bringt die Erfindung eine erhebliche Verbesserung der Verbrennung von Treibstoffen vom Gasöltyp, d.h. von im Bereich von etwa 200° bis 425°C siedenden Kohlenwasserstoffen. Gegenüber dem Stand der Technik ist das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich einfacher und billiger.

Die Erfindung beruht auf den beiden überraschenden Befunden, daß einerseits die erwünschte Verbesserung von Gasölen erreicht werden kann, indem man im Gegensatz zu den gemäß dem Stand der Technik verwendeten Wassermengen von mehreren Prozenten nur geringe Wassermengen, nämlich 0,01 bis 0,5 % einverleibt, und daß andererseits das Wasser mit Hilfe von speziellen oberflächenaktiven Mitteln, die bisher für einen derartigen Zweck nicht eingesetzt worden sind, in vollkommen klare und sehr stabile Emulsionen übergeführt werden kann.

Erfindungsgemäß werden 100 bis 5000 ppm Wasser in Gasöl in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels emulgiert. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man eines oder mehrere oberflächenaktive Mittel der allgemeinen Formel I:



verwendet, wobei

Z CO oder SO<sub>2</sub> bedeutet, n eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 6 ist,

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

R' Alkyl, Alkenyl, Wasserstoff oder Acyl bedeutet und

R'' Methyl ist oder ganz entfällt.

Wenn R Alkyl bedeutet, weist dieses 1 bis 30 Kohlenstoffatome und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatom auf. Alkyl oder

Alkenyl im Rahmen von R' bedeutet Reste mit 1 bis 30 und vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Wenn R' einen Acylrest der Formel R<sup>IV</sup>-CO darstellt, weist dieser Rest im allgemeinen 2 bis 18 Kohlenstoffatome auf, d. h. R<sup>IV</sup> besitzt 1 bis 17 Kohlenstoffatome. Vorzugsweise ist R<sup>IV</sup> eine aliphatische Kette mit 5 bis 17 Kohlenstoffatomen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den oberflächenaktiven Verbindungen der allgemeinen Formel I um N-Alkyldimethylglycine oder N-Alkenyldimethylglycine, d. h. um Betainderivate, bei denen R und R' Methylgruppen bedeuten, R' eine aliphatische Kette mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen ist, n den Wert 1 hat und Z die Gruppe CO darstellt. Derartige Mittel lassen sich durch die allgemeine Formel II wiedergeben.



Insbesondere bedeutet R' Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl oder Octadecenyl. Die amphoteren Verbindungen der allgemeinen Formel II können in Form von an die  $\text{N}^+$  Gruppe gebundenen Salzen mit Anionen oder als an der  $\text{COO}^-$  Gruppe gebundene Salze mit Kationen vorliegen. Bei den Kationen kann es sich beispielsweise um Alkalimetalle, Ammonium oder Amine handeln.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weisen die Verbindungen der allgemeinen Formel II anstelle von  $\text{COO}^-$  eine Sulfongruppe der Formel  $\text{SO}_3^-$  auf.

Als erfindungsgemäß verwendbare oberflächenaktive Mittel können auch Taurin der Formel III:



130067/0754

oder dessen mit der  $\text{NH}_2$ - oder  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe gebildete Salze vorliegen.

Bei einer weiteren wichtigen Gruppe von oberflächenaktiven Mitteln der allgemeinen Formel I bedeutet  $\text{R}'$  einen aliphatischen Acylrest der Formel  $\text{R}^{\text{IV}}\text{-CO}$ , während der Rest  $\text{R}''$  vollständig entfällt.  $\text{R}$  weist vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf. Beispielsweise handelt es sich hierbei um Alkalimetall (M)-N-acylsarcosinate der allgemeinen Formel IV:



Vorzugsweise leitet sich der Acylrest der Formel  $\text{R}^{\text{IV}}\text{-C=O}$  von einer Fettsäure von 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, insbesondere Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure, sowie von entsprechenden nicht gesättigten Säuren ab, wie Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure.

Es ist zweckmäßig, die Verbindungen der allgemeinen Formel IV in Form von Gemischen verschiedener Acylgruppen mit unterschiedlicher Kohlenstoffzahl, entsprechend mehreren Säuren, die sich von natürlichen Ölen oder Fetten ableiten, zu verwenden. Beispielsweise erhält man ausgehend von Kopraöl (Kokosnusöl) ein Gemisch von Verbindungen der allgemeinen Formel IV, bei dem  $\text{R}^{\text{IV}}\text{CO}$  8, 10, 12, 14, 16 und 18 (Ölsäure) Kohlenstoffatome aufweist, wobei Laurinsäure (etwa 44 %) und Myristinsäure (etwa 18 %) überwiegen.

Vorzugsweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein zusätzliches oberflächenaktives Mittel eines bei Emulsionen an sich geläufigen Typs verwendet, beispielsweise ein Alkohol, ein Amin oder ein Amid. Insbesondere werden niedere Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropanol und Butanole verwendet.

Die Mengen des zusätzlichen oberflächenaktiven Mittels sind dabei die gleichen wie beim oberflächenaktiven Mittel selbst, nämlich in der Größenordnung von 10 bis 5000 ppm und insbesondere von 25 bis 2000 ppm, d. h. 0,0025 bis 0,2 % des Gasöls. Die Gewichtsmenge des zusätzlichen oberflächenaktiven Mittels beträgt im allgemeinen 0,1 bis 1 und häufig 0,5 bis 1 Gewichtsteil pro 1 Gewichtsteil des oberflächenaktiven Mittels.

Die Menge des einzusetzenden oberflächenaktiven Mittels ist proportional zur Menge des in Lösung zu bringenden Wassers. Im allgemeinen sind bei aromatischen Gasölen mit einem Aromatengehalt von mehr als 25 % weniger große Mengen an oberflächenaktivem Mittel erforderlich als bei paraffinischen Gasölen, deren Aromatengehalt in der Größenordnung von 10 bis 15 % liegt.

Die Zugabe des oberflächenaktiven Mittels, gegebenenfalls zusammen mit dem zusätzlichen oberflächenaktiven Mittel, bewirkt eine sehr ausgeprägte Verringerung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Gasöl auf einen Wert in der Größenordnung von 30 bis 40 dyn · cm<sup>-1</sup>.

Das auf diese Weise erhaltene System liegt in Form einer flüssigen Dispersion vor, bei der das Gasöl die kontinuierliche äußere Phase darstellt, während die dispergierte Phase aus Wasser in Form von Tröpfchen oder Mizellen einer Größe von weniger als 0,4 µm vorliegt. Die gesamte Dispersion ist lichtdurchlässig. Das gebildete System ist thermodynamisch stabil, wobei sich im Gegensatz zu herkömmlichen Emulsionen das Wasser auch nach sehr langer Zeit in der Größenordnung von mehreren Monaten nicht abscheidet.

Im allgemeinen wird bei der Durchführung des erfindungsge-  
mäßigen Verfahrens das Gasöl mit 100 bis 5000 ppm Wasser, 10 bis 5000 ppm oberflächenaktivem Mittel und 10 bis 5000 ppm zusätzlichem oberflächenaktivem Mittel versetzt, wobei das

- 11 -

Gewichtsverhältnis des zusätzlichen oberflächenaktiven Mittels zum eigentlichen oberflächenaktiven Mittel 0,1 : 1 bis 1 : 1 beträgt. Sehr gute Ergebnisse lassen sich mit 100 bis 1000 ppm Wasser und 25 bis 2000 ppm oberflächenaktivem Mittel zusammen mit 0,5 bis 1 Gewichtsteilen, bezogen auf das Gewicht des oberflächenaktiven Mittels, an zusätzlichem oberflächenaktivem Mittel erzielen.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Dabei wird ein Dieselmotor mit Gasöl, das keinerlei Zusatz enthält bzw. mit nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Gasölen betrieben.

Das als Ausgangsprodukt verwendete Gasöl weist folgende Eigenschaften auf:

- relative Dichte bei 15° C im Verhältnis zu Wasser von 4° C	0,831
- Destillationstemperatur (50 % )	255° C
- Destillationstemperatur (90 % )	363° C
- Destillationstemperatur (zum Schluß)	340° C
- Viskosität bei 20° C	4,1 cst
- ursprünglicher Wassergehalt	75 ppm

Es wird entmineralisiertes Wasser verwendet.

Das Versuchsfahrzeug wird auf ein dynamometrisches Chassis gebracht. Die Versuche werden in einem klimatisierten Raum durchgeführt, in dem bekannte und reproduzierbare Bedingungen ( 20° C ) herrschen. Während einer ersten 45-minütigen Versuchsdauer läuft der Motor mit stabilisierter Geschwindigkeit und 2/3 seiner nominalen Leistung. Der Kraftstoffbehälter des Fahrzeugs enthält das für den Versuch bestimmte Gasöl. Die Versuche beginnen, nachdem sich ein gutes thermisches Gleichgewicht im Motor eingestellt hat.

- 11 -

130067/0754

Eine ganz und gar ähnliche Betriebsweise wird mit einem Motor auf einem Prüfstand angewendet.

Die Versuche werden gemäß den Vorschriften des Journal Officiel de la République Française für die Abnahme von Fahrzeugen in der EWG durchgeführt:

- Versuche bei stabilisierter Geschwindigkeit: beim auf volle Belastung gebrachten Motor führt man Messungen durch, die gleichmäßig auf den Bereich maximaler Motorleistung und den größeren der beiden folgenden Leistungsbereiche verteilt sind: 1. 45 % der der maximalen Leistung entsprechenden Drehzahl und 2. 1000 U/min.
- Versuche mit freier Beschleunigung: die Gangschaltung des Fahrzeugs wird auf Leerlaufstellung gebracht. Sodann wird der Motor eingekuppelt. Bei sich langsam drehendem Motor wird das Gaspedal rasch, aber nicht mit Gewalt betätigt, so daß man den maximalen Durchsatz der Einspritzpumpe erreicht. Diese Position wird beibehalten, bis der Regler in Tätigkeit tritt. Sobald diese Geschwindigkeit erreicht ist läßt man das Gaspedal los, bis der Motor wieder seine getrosselte Geschwindigkeit einnimmt.

Der Vorgang wird mindestens 6 mal wiederholt, um das Auspuffsystem zu reinigen und um gegebenenfalls eine Einstellung der Geräte zu erreichen.

Die Messungen bestehen darin, den Trübungsgrad der am Auspuff des Fahrzeugs gesammelten Abgase zu bestimmen. Hierzu wird ein Trübungsmeßgerät verwendet, dessen Bauart und Einsatzweise den Angaben im Journal Officiel de la République Française vom 21.03.1974, Anhang 7 und 8, entsprechen.

Das Versuchsfahrzeug ist mit einem 3,3 Liter-Motor ausgerüstet und leistet 56 Kw bei 3200 U/min.

Beispiele 1 bis 7

Es werden Versuche mit bei 1500, 2000, 2500 und 3200 U/min stabilisierten Drehzahlen durchgeführt, wobei einerseits Dieselkraftstoff ohne jeglichen Zusatz und andererseits Kraftstoffe mit den verschiedenen Zusätzen gemäß Tabelle I verwendet werden.

Die Ergebnisse werden als Absorptionskoeffizienten in  $m^{-1}$  angegeben, die sich für das Auspuffgas bei der vorerwähnten Trübungsmessung ergeben. Die Ergebnisse sind Mittelwerte von 4 Bestimmungen, deren Streuung 5 % nicht überschreitet. Als "Verbesserung" wird die prozentuale Verringerung des Adsorptionskoeffizienten im Vergleich zu dem Koeffizienten, der sich beim Kraftstoff ohne jeglichen Zusatz ergibt, bezeichnet. So beträgt beispielsweise in der mit 1500 U/min. überschriebenen senkrechten Spalte von Tabelle I die Verbesserung bei den Beispielen 1 und 2 17,5 %, was sich aus folgender Berechnung ergibt:  $100 \times (1,94 - 1,60) : 1,94 = 17,5 \%$ .

Das in den Beispielen 2 bis 4 verwendete oberflächenaktive Mittel besteht aus einem Gemisch von Natrium-N-acylsarcosinaten der vorstehenden allgemeinen Formel IV, bei dem sich die Acylreste der Formel  $R^{IV}-CO$  von den Fettsäuren aus Kokosöl ableiten.

Zum Vergleich werden als Zusätze Bariumsulfonat (Beispiele 5 und 6) und ein herkömmliches oberflächenaktives Mittel auf der Basis von Polyoxyäthylenalkoholen (Ukanyl 36 der Société Péchiney-Ugine-Kuhlmann) verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

Absorptionskoeffizienten (C) in  $\text{m}^{-1}$  und  
% Verbesserung (A)

Nr.	Zusatz	1500 U/min		2000 U/min		2500 U/min		3200 U/min	
		C	A	C	A	C	A	C	A
1	ohne	1,94		1,47		2,61		4,45	
2	Sarcosinat 25 ppm Wasser 100 " Butanol-2 25 ppm Verbesserung	1,60		0,90		1,80		3,60	
		17,5%		38,8%		31%		19,1%	
3	Sarcosinat 500 ppm Wasser 1000 " Butanol-2 500 ppm Verbesserung	1,50		1,10		1,75		2,90	
		22,7%		25%		33%		34,8%	
4	Sarcosinat 2000 ppm Wasser 5000 ppm Butanol-2 2000 ppm Verbesserung	1,55		1,00		1,90		3,25	
		20%		32%		27,2%		27%	
5	Ba-sulfonat 50 ppm Verbesserung	1,45		1,00		2,00		4,1	
		25,2%		32%		23,3%		7,8%	
6	Ba-sulfonat 100 ppm Verbesserung	1,40		0,95		1,50		3,50	
		27,8%		35,4%		42,5%		21,3%	
7	Polyoxyäthylen- alkohole 600 ppm Wasser 1000 ppm Butanol-2 600 ppm Verbesserung	1,70		1,35		2,20		3,70	
		12,3%		8,2%		15,7%		16,8%	

Es ergeben sich somit folgende durchschnittliche Gesamtwerte für  
die prozentuale Verbesserung:

130,067/0,754



26,6 % für das Sarcosinat gemäß Beispiel	2
28,8 % für das Sarcosinat gemäß Beispiel	3
25,3 % für das Sarcosinat gemäß Beispiel	4
22,0 % für 50 ppm Ba-sulfonat gemäß Beispiel	5
31,0 % für 100 ppm Ba-sulfonat gemäß Beispiel	6
13,2 % für Polyoxyäthylenalkohole gemäß Beispiel	7

Es ergibt sich, daß das Sarcosinat zu Ergebnissen führt, die mit denen der organischen Bariumverbindung vergleichbar sind, wobei aber die Nachteile dieser herkömmlichen Verbindung nicht auftreten. Im Vergleich zu den herkömmlichen Polyoxyäthylenalkoholen erweisen sich die erfindungsgemäßen Zusätze als deutlich überlegen.

Aus den Beispielen 2 bis 4 ergibt sich, daß 1000 ppm der erfindungsgemäßen Zusätze für eine optimale Gesamtverbesserung ausreichen.

#### Beispiele 8 bis 12

Es werden Versuche mit freier Beschleunigung durchgeführt. Es wird das gleiche Sarcosinat wie in den Beispielen 2 bis 4 verwendet.

Tabelle II

Nr	Zusatz	Absorptionskoeffizient in m <sup>-1</sup>		Verbesserung
		mit Zusatz	Vergleichsversuch ohne Zusatz	
8	Sarcosinat 500 ppm Wasser 1000 ppm Butanol-2 500 ppm	0,95	1,18	19,5 %
9	Sarcosinat 2000 ppm Wasser 5000 ppm Butan 1-2 2000 ppm	0,80	1,16	31,0 %

130067/0754

Nr.	Zusatz	Adsorptionskoeffi- zent in m <sup>-1</sup>		Verbesserung
		mit Zusatz	Vergleichsver- such ohne Zusatz	
10	Ba-diäthyl 50 ppm	0,94	1,22	22,9 %
11	Ba-diäthyl 100 ppm	0,79	1,39	43,1 %
12	Polyoxyäthylen- alkohole (Ukanil:36) 600 ppm	1,01	1,09	7,4 %

Bei freier Beschleunigung ergeben sich somit für das Sarcosinat Verbesserungen der gleichen Größenordnung wie bei Ba-sulfonat und bessere Werte als bei Polyoxyäthylenalkoholen.

#### Beispiele 13 und 14

Gemäß den Beispielen 1 bis 7 werden in stabilisierten Leistungsbereichen mit Wasser versetzte Gasöle in Gegenwart von N-Lauryldimethylglycin, d. h. einem der vorstehenden allgemeinen Formel II. entsprechenden Betain, in dem R' eine Dodecylgruppe bedeutet, untersucht. Um die Werte für die Verbesserung zu berechnen, sind in der nachstehenden Tabelle II die Ergebnisse von Beispiel 1, die Gasöl ohne Zusatz betreffen, wiederholt.

Tabelle III

Absorptionskoeffizienten (C) in m<sup>-1</sup> und  
% Verbesserung (A)

Nr.	Zusatz	1500 U/min		2000 U/min		2500 U/min		3200 U/min	
		C	A	C	A	C	A	C	A
1	ohne	1,94	...	1,47	...	2,61	...	4,45	...

Nr.	Zusatz	1500 U/min	2000 U/min	2500 U/min	3200 U/min
		C	A C	A C	A C A
13	Betain 500 ppm Wasser 1000 ppm Butanol-2 500 ppm Verbesserung	1,60	1,30	1,80	3,40
		17,5%	11,5%	31%	23,6%
14	Betain 2000 ppm Wasser 5000 ppm 3-Methylbutan- 1-ol 2000 ppm Verbesserung	1,35	0,80	1,30	2,90
		30,4%	45,5%	50%	34,8%

Die durchschnittlichen Gesamtverbesserungen belaufen sich auf 20,9 % für das Beispiel 13 und auf 40 % für das Beispiel 14. Ein Vergleich mit Tabelle I ergibt, daß bei 500 ppm oberflächenaktiven Mittel und 1000 ppm Wasser das Sarcosinat wirksamer als das Betain ist, während bei 2000 ppm oberflächenaktivem Mittel und 5000 ppm Betain die besseren Ergebnisse liefert. Somit ist es erfindungsgemäß möglich, je nach der dem Gasöl einzuverleibenden Wassermenge das geeignetste Emulgiermittel auszuwählen. Empfehlenswert ist auch die gleichzeitige Verwendung eines Sarcosinats mit einem Betain.

#### Beispiele 15 und 16

Das grenzflächenaktive Mittel der Beispiele 13 und 14, nämlich N-Lauryldimethylglycin wird bei freier Beschleunigung untersucht, wobei als Vergleich das gleiche, ohne Zusatz versehene Gasöl verwendet wird. Es ergeben sich folgende Absorptionswerte in  $m^{-1}$ :

behandeltes Gasöl:	Beispiel 13	Beispiel 14
	0,98	0,90
Gasöl ohne Zusatz:	1,21	1,17
Verbesserung	19 %	23 %

In den folgenden Beispielen werden oberflächenaktive Mittel der

allgemeinen Formel III verwendet, bei denen die  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch eine aliphatische oder Alkylaryl-kohlenwasserstoffkette, die Carboxylgruppen und insbesondere Sulfobernsteinsäuregruppen aufweisen kann, ersetzt ist. Die Sulfogruppe dieser Verbindungen ist durch eine basische Alkaliverbindung oder eine Stickstoffbase neutralisiert.

#### Beispiele 17 bis 19

Als oberflächenaktives Mittel wird ein Natrium-alkylarylbenzylsulfonat vom Typ des Natriumlaurylbenzylsulfonats verwendet, das im Handel unter der Bezeichnung SYNACTO406 (ESSO) erhältlich ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Absorptionskoeffizienten (C) in  $\text{m}^{-1}$  und  
% Verbesserung (A)

Nr.	Zusatz	1500 U/min		2000 U/min		2500 U/min		3200 U/min	
		C	A	C	A	C	A	C	A
1	ohne	1,94		1,47		2,61		4,45	
17	SYNACTO 25 ppm Wasser 100 ppm Isopropanol 25 ppm Verbesserung	1,20		0,9		1,90		3,7	
			38%		39,4%		27,2%		16,9%
18	SYNACTO 500 ppm Wasser 1000 ppm Isopropanol 500 ppm Verbesserung	1,45		1,00		2,05		3,40	
			25,2%		32%		21,3%		23,6%
19	SYNACTO 3000 ppm Wasser 5000 ppm Isopropanol 2000 ppm Verbesserung	1,20		0,80		1,85		3,30	
			38%		45,5%		29%		25,8%

#### Beispiele 20 bis 21

Die gemäß den Beispielen 17 bis 19 mit einem Zusatz, d. h. einem oberflächenaktiven Natriumalkylarylsulfonat versehenen Gasöle

werden bei freier Beschleunigung untersucht. Man erhält folgende Ergebnisse:

Gasöl behandelt gemäß Beispiel	<u>17</u>	<u>18</u>	<u>19</u>
Absorptionskoeffizienten:	0,86	0,90	0,80
Absorptionskoeffizient von Gasöl ohne Zusatz:	<u>1,27</u>	<u>1,12</u>	<u>1,17</u>
Verbesserung	0,41	0,22	0,37
=	32,3%	19,6%	31,6%

#### Beispiel 22

Es werden Versuche in stabilisierten Leistungsbereichen mit Gasölen durchgeführt, in denen 1000 ppm Wasser und 500 ppm Isobutanol durch Zusatz von 500 ppm eines oberflächenaktiven Mittels, nämlich sulfonierten Erdölen, die unter der Bezeichnung Petrostep 465 (55 %) und Petrostep 500 (45 %) von der Firma Stepan vertrieben werden, emulgiert. Man erhält folgende Ergebnisse:

U/min	Absorptionskoeffizient		Verbesserung
	Gasöl ohne Zusatz	Gasöl mit erfindungsgemäßem Zusatz	
1500	1,94	1,50	22,6%
2000	1,47	1,10	25,2%
2500	2,61	2,10	19,5%
3200	4,45	3,80	14,6%
		Mittelwert	20,5%

#### Beispiel 23

Man verfährt wie in Beispiel 22, ersetzt aber die Petrostep-Sulfonate durch ein Gemisch zweier anderer Sulfonate von Erdölkohlenwasserstoffen, die von der Firma Witco unter den Bezeichnungen TRS 16 (70 %) und TRS 18 (30 %) vertrieben werden.

Es ergeben sich folgende Werte für die Verbesserung:

3937B.253

311  
- 20 -

3115614

17,5 %

32,0 %

29,0 %

19,1 %

---

Mittelwert 24,4 %

Bei freier Beschleunigung ergibt das gleiche Gasöl eine Verbesserung von 20,6 %.

Ende der Beschreibung

- 20 -

130067/0754